

3/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009237995

WPI Acc No: 1992-365416/199244

**Universal, water-based dental cement - comprising acid-reactive, filler, acidic polymer, photoinitiator, and oxidising and reducing agents**

Patent Assignee: MINNESOTA MINING &amp; MFG CO (MINN )

Inventor: MITRA S; MITRA S B

Number of Countries: 024 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 5154762	A	19921013	US 91708988	A	19910531	199244 B
WO 9221314	A1	19921210	WO 92US4164	A	19920519	199252
ZA 9203812	A	19930127	ZA 923812	A	19920525	199311
AU 9220092	A	19930108	AU 9220092	A	19920519	199315
			WO 92US4164	A	19920519	
EP 588878	A1	19940330	EP 92912026	A	19920519	199413
			WO 92US4164	A	19920519	
NO 9304303	A	19940131	WO 92US4164	A	19920519	199414
			NO 934303	A	19931126	
BR 9206071	A	19941227	BR 926071	A	19920519	199508
			WO 92US4164	A	19920519	
JP 8500080	W	19960109	WO 92US4164	A	19920519	199642
			JP 93500435	A	19920519	
EP 588878	B1	19961002	EP 92912026	A	19920519	199644
			WO 92US4164	A	19920519	
DE 69214287	E	19961107	DE 614287	A	19920519	199650
			EP 92912026	A	19920519	
			WO 92US4164	A	19920519	
ES 2092118	T3	19961116	EP 92912026	A	19920519	199702
AU 9671870	A	19970206	AU 9220092	A	19920519	199714
			AU 9671870	A	19961118	
NO 303524	B1	19980727	WO 92US4164	A	19920519	199836
			NO 934303	A	19931126	
AU 701111	B	19990121	AU 9220092	A	19920519	199915
			AU 9671870	A	19961118	
KR 245578	B1	20000302	WO 92US4164	A	19920519	200122
			KR 93703633	A	19931129	

Priority Applications (No Type Date): US 91708988 A 19910531

Cited Patents: AU 89046717; EP 156564; EP 219058; EP 323120; GB 2189793; GB 2228001; US 4872936; WO 8805651

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

US 5154762 A 10 C09K-003/00

WO 9221314 A1 E 40 A61K-006/083

Designated States (National): AU BR CA JP KR NO PL

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE

ZA 9203812 A 38 C09D-000/00

AU 9220092 A A61K-006/083 Based on patent WO 9221314

EP 588878 A1 E A61K-006/083 Based on patent WO 9221314

Designated States (Regional): BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

NO 9304303 A A61K-006/083

BR 9206071 A A61K-006/083 Based on patent WO 9221314

JP 8500080 W 34 A61K-006/06 Based on patent WO 9221314

EP 588878 B1 E 19 A61K-006/083 Based on patent WO 9221314

Designated States (Regional): BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

DE 69214287 E A61K-006/083 Based on patent EP 588878

			Based on patent WO 9221314
ES 2092118	T3	A61K-006/083	Based on patent EP 588878
AU 9671870	A	A61K-006/083	Div ex application AU 9220092
NO 303524	B1	A61K-006/083	Previous Publ. patent NO 9304303
AU 701111	B	A61K-006/083	Div ex application AU 9220092
			Previous Publ. patent AU 9671870
KR 245578	B1	A61K-006/83	

## Abstract (Basic): US 5154762 A

H2O-contg., ionically-hardenable, photocurable, ethylenically-unsatd. dental cement comprises; a finely-divided, acid-reactive filler (I); an H2O-miscible acidic polymer (II); a photoinitiator (III); and H2O-soluble reducing agent (IV); and an H2O-soluble oxidising agent (V). (IV) and (V) are capable of initiating gelation of a 10:10:1 by wt. mixt. of H2O:acrylamide:methylene bis-acrylamide mixt..

Comprise: 25-85% esp. 50-75% (I), 10-50% esp. 10-30% (II), 0.1-5% (III), 0.02-5% (IV), 0.02-5% (V) and 3-25% esp. 5-20% H2O, and pref. also comprise an ethylenically-unsatd. monomer. Prefd. (I) is glass (esp. fluoroaluminosilicate), or a metal oxide or salt. Prefd. (II) is a homo- or co-polymer of an alkenoic acid, esp. a copolymer of acrylic acid contg. 1 or more ethylenically-unsatd. gps.. Prefd. (IV) are CoCl2, FeCl2, FeSO4, N2H4, oxalic acid, or salts of a dithionite or sulphite anion, esp. ascorbic acid or thiourea. Prefd. (V) are CoCl3, t-BuOOH, FeCl3, perboric acid or salts or salts of a permanganate or persulphate anion, esp. K or NH4 persulphate. Opt. the cement is in 2 portions, 1 contg. a glass-(I) and the other polymer (II); (IV) and (V) may be packed separately with (I) and (II), or 1 or both of (IV) or (V) may be microencapsulated with an H2O-soluble or pref. H2O-insol encapsulant (esp. cellulose acetate phthalate).

ADVANTAGE - The cement has 3 curing modes (acid-filler ionic reaction, and photo- and redox-initiated crosslinking reactions), cures well in thick layers, and can be used with a dental curing light. The cement provides uniform cure with retention of good clinical props. and shows good promise as a universal restorative (for deep restorations, large crown build-ups, endodontic restorations, luting of metallic crowns or other light impermeable prosthetic devices).

Dwg.0/0

## Abstract (Equivalent): EP 588878 B

A water-contg., ionically-hardenable, photocurable, ethylenically-unsaturated dental cement, comprising: a) finely divided, acid-reactive filler; b) water-miscible acidic polymer; c) photoinitiator; d) water-soluble reducing agent; and e) water-soluble oxidizing agent.

(Dwg.0/0)

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-006/06; A61K-006/083; A61K-006/83; C09D-000/00; C09K-003/00

International Patent Class (Additional): A61K-006/00; C04B-012/00; C04B-028/28; C08K-003/00; C08K-005/00; C08L-101/00

?



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 588 878 B1

10 DE 692 14 287 T 2

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A 61 K 6/083  
C 04 B 28/28

21	Deutsches Aktenzeichen:	692 14 287.8
86	PCT-Aktenzeichen:	PCT/US92/04164
86	Europäisches Aktenzeichen:	92 912 026.9
87	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 92/21314
86	PCT-Anmeldetag:	19. 5. 92
87	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	10. 12. 92
87	Erstveröffentlichung durch das EPA:	30. 3. 94
87	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	2. 10. 96
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	24. 4. 97

30 Unionspriorität: 32 33 31

31.05.91 US 708988

73 Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US

74 Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

84 Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

72 Erfinder:

MITRA, Sumita, B., Saint-Paul, MN 55133, US;  
MITRA, Smarajit, Saint-Paul, MN 55133, US

54 UNIVERSELLER MEDIZINISCHER UND DENTAL-ZEMENT AUF WASSERBASIS

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 14 287 T 2

DE 692 14 287 T 2

92912026.9-2114

### Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft medizinische und Dentalzemente auf Wasserbasis.

### Ausgangssituation

Verbundstoffe und restaurative Materialien auf Harzbasis verfügen in der Regel über eine hohe Kohäsionsfestigkeit und finden dementsprechend eine breite Anwendung in der Zahnmedizin. Allerdings ist es in den letzten Jahren zu einem Wiederaufleben von Zementen auf Wasserbasis gekommen. Diese Zemente auf Wasserbasis können Harzkomponenten enthalten, unterscheiden sich jedoch durch den Gehalt erheblicher Wassermengen. Beispiele sind Metalloxid-Zemente, wie sie beispielsweise beschrieben wurden in der US-P-3 655 605, und Fluoroaluminosilicat-Glaszemente (auch bekannt als "Glas-Ionomerzemente"), wie sie beispielsweise beschrieben wurden in Beispiel 6 der vorgenannten Patentschrift und in den US-P-3 814 717, 4 043 327, 4 143 018 und 4 209 434. Diese Zemente auf Wasserbasis haben sich auch bei medizinischen Anwendungen als nützlich erwiesen, z.B. für die Fertigung orthopädischer Bandagen, wie sie in den US-P-4 043 327 und 4 243 567 beschrieben wurden.

Typischerweise werden diese Zemente durch Vereinigen einer polyfunktionellen Säure, Wasser und eines säurereaktionsfähigen Metalloxids oder Glasfüllstoffes vernetzt oder gehärtet. Das Härten erfolgt infolge der Reaktion zwischen den Säuregruppen der polyfunktionellen Säure und den aus dem Füllstoff extrahierten Kationen. In jüngster Zeit sind photovernetzbare Zemente auf Wasserbasis in Erscheinung getreten. Beispiele zeigen die US-P-4 872 936, die EP-A-0 323 120 und 0 329 268 sowie die AU-P-46717/89. Diese photovernetzbaren Zemente umfassen eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Komponenten und einen geeigneten Photoinitiator. Das Härten findet unabhängig von der vorstehend erwähnten Reaktion von Säure und Füllstoff über das Vernetzen der ethylenisch ungesättigten Komponente bei Expo-

nierung des Photoinitiators an Licht oder einer anderen aktivierenden Energie statt.

Ein photovernetzbarer und offensichtlich wasserfreier Zement wird in der EP-A-0 391 619 gezeigt. Er enthält eine Reihe von Bestandteilen, einschließlich Benzoylperoxid.

Obgleich photovernetzbare Zemente viele Vorteile haben können, erfordern sie die Anwendung von Licht. Wenn das Licht fehlerhaft ist (beispielsweise infolge einer Zerstörung oder Verfärbung der normalerweise in dem Lichtweg eingebauten Filter oder durch Beschädigung der Lampe zum Vernetzen), kann die Zusammensetzung eine unvollständige photovernetzende Polymerisation erfahren. Außerdem müssen aufgrund der Notwendigkeit zur Sicherstellung eines ausreichenden Eindringens der Lichtenergie in den Zement normalerweise dicke Reparaturen in separat vernetzten dünnen Schichten aufgebaut werden. Bei einigen zahnmedizinischen Anwendungen kann die Anwendung eines vernetzenden Lichts unpraktisch sein. Wenn beispielsweise eine metallische Krone auf einen vorbereiteten Zahnstumpf aufge kittet wird, dringt Licht normalerweise nicht unterhalb der Krone ein. In ähnlicher Weise kann Licht bei Anwendungen zur Wurzelbehandlung nicht bis in die volle Tiefe des endodontischen Präparats eindringen. Andererseits erfordert ein Zement, der lediglich bei Dunkel-Reaktionen härtet, eine lange Härtungsdauer. Während dieser Zeit ist der Zement gegenüber Kontamination durch Feuchtigkeit anfällig.

Dementsprechend verfügen die derzeitig verfügbaren Zemente über keine universelle Anwendbarkeit. Dieses hat dazu geführt, daß viele Spezialprodukte auf dem Markt erschienen sind mit der damit verknüpften Notwendigkeit für den Arzt, für jeden Zement einen separaten Bestand zu halten, sich in der Verwendung von mehr als einem Zement einzuüben und eine ungeeignete Anwendung durch versehentliche Wahl des falschen Zementes zu vermeiden.

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung gewährt einen Zement mit drei Härtungsarten. Der Zement härtet nach einem ersten Mecha-

nismus über eine Ionenreaktion von Säure und Füllstoff. Der Zement härtet in einem zweiten Mechanismus über eine photo-initiierte radikalische Vernetzung einer ethylenisch ungesättigten Komponente. Abschließend härtet der Zement in einem dritten Mechanismus über eine Redox-initiierte radikalische Vernetzung der ethylenisch ungesättigten Komponente. Der Zement kann bei einer großen Vielzahl von Anwendungen verwendet werden und gewährt gute Ergebnisse selbst dann, wenn eine Dentallampe nicht oder nicht richtig verwendet wird. Der Zement besteht auf Wasserbasis und kann daher unter den meisten feuchten Bedingungen verwendet werden, wie sie typischerweise im Mund vorliegen.

Die Erfindung gewährt in einem ihrer Aspekte einen wasserenthaltenden, ionisch-härtungsfähigen, photovernetz-baren, ethylenisch ungesättigten Dentalzement, umfassend:

- a) feindispersen ((nachfolgend bezeichnet als "feinverteilten")), säurereaktionsfähigen Füllstoff,
- b) wassermischbares, saures Polymer,
- c) Photoinitiator,
- d) wasserlösliches Reduktionsmittel, sowie
- e) wasserlösliches Oxidationsmittel.

Vorzugsweise sind das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel in der Lage, die Gelbildung ((Erstarrung)) einer Mischung von 10:10:1 (auf Gewichtsbasis) Wasser: Acrylamid:Methylen-bis-acrylamid einzuleiten.

In einem weiteren Aspekt gewährt die Erfindung bevorzugt Zemente, bei denen das Reduktionsmittel oder das Oxidationsmittel in Mikrokapseln enthalten sind. Die Mikrokapseln verbessern die Gebrauchsfähigkeitsdauer und erleichtern das Abpacken.

#### Detaillierte Beschreibung

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Zemente in zwei Teilen zubereitet, obgleich, sofern angestrebt, Zubereitungen unter Einsatz von drei oder mehreren Teilen ((Komponenten)) hergestellt werden können. In einer zweiteiligen Zubereitung ist der erste Teil typischerweise ein

pulvriger Teil, der den säurereaktionsfähigen Füllstoff enthält. Der zweite Teil ist typischerweise ein flüssiger Teil, der das saure Polymer, Wasser und eines (in der Regel jedoch nicht beide) der wasserlöslichen Reduktionsmittel und wasserlöslichen Oxidationsmittel enthält. Sofern das Reduktionsmittel in dem flüssigen Teil vorliegt, liegt das Oxidationsmittel normalerweise in dem pulvrigen Teil vor, bzw. umgekehrt. Das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel können in dem pulvrigen Teil oder in dem flüssigen Teil durch Anwendung einer nachfolgend im Detail beschriebenen Methode der Mikroverkapselung eingesetzt werden.

Die Erfindung ist nicht auf Pulver/Flüssigkeit-Zubereitungen beschränkt. Beispielsweise können einteilige wasserfreie Zubereitungen hergestellt werden, die Füllstoff, Polymer, Photoinitiator, Reduktionsmittel und Oxidationsmittel enthalten. Diese lassen sich in trockener Form verkaufen und für den Gebrauch durch Zusetzen von Wasser zubereiten. Ebenfalls lassen sich zweiteilige Paste/Paste-Zubereitungen herstellen, indem zu dem säurereaktionsfähigen Füllstoff eine geeignete polymerisierbare Flüssigkeit zugesetzt wird, die mit dem Füllstoff (z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat oder "HEMA") nicht reagiert und eine erste Paste liefert. Ein saures, vorstehend beschriebenes Polymer wird mit einem geeigneten Füllstoff vereinigt, der nicht mit dem sauren Polymer reagiert (z.B. Quarzmehl) und eine zweite Paste ergibt. Die zwei Pasten werden für den Gebrauch durch Verrühren zubereitet. Andere nützliche Konfigurationen sind dem Fachmann vertraut. Aus Gründen der Einfachheit wird in der weiteren Patentbeschreibung jedoch, sofern nicht anders angegeben, auf Pulver/Flüssigkeit-Zubereitungen Bezug genommen.

Die erfindungsgemäßen Zemente enthalten Wasser. Das Wasser kann in dem Produkt, wie es sich im Handel befindet, vorliegen oder vom Zahnarzt unmittelbar vor Gebrauch zugesetzt werden. Das Wasser kann destilliertes, deionisiertes oder einfaches Leitungswasser sein. Im allgemeinen wird deionisiertes Wasser bevorzugt. Die Wassermenge sollte ausreichend sein, um angemessene Verarbeitungs- und Misch-

eigenschaften zu gewähren und den Transport von Ionen in der Füllstoff/Säure-Reaktion zu ermöglichen. Bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Erzeugung des Zementes verwendeten Bestandteile beträgt das Wasser vorzugsweise mindestens etwa 1 %, mehr bevorzugt etwa 3 % bis etwa 25 % und am meisten bevorzugt etwa 5 % bis etwa 20 %.

Die erfindungsgemäßen Zemente sind ionisch-härtungsfähig. Hierunter ist zu verstehen, daß sie Bestandteile enthalten, die, wenn sie vereinigt werden, über eine ionische Reaktion unter Erzeugung einer gehärteten Masse reagieren. Die ionische Reaktion kommt zwischen den Säuregruppen an dem Polymer und den säurereaktionsfähigen Gruppen an dem Füllstoff zustande.

Die erfindungsgemäßen Zemente sind außerdem ethylenisch ungesättigt. Mit anderen Worten, enthalten sie mindestens einen ethylenisch ungesättigten Teil (("Teil" hierin verwendet als nichtsubstituierte Gruppe)). Der ethylenisch ungesättigte Teil kann als ein separater Bestandteil (beispielsweise als ein acrylat- oder methacrylatfunktionelles Monomer) vorliegen oder kann, sofern angestrebt, als eine Gruppe an einem anderen Bestandteil vorliegen, wie beispielsweise dem sauren Polymer. Es kann eine große Vielzahl von ethylenisch ungesättigten Teilen verwendet werden. Eine nützliche Zusammenstellung geeigneter Materialien findet sich auf Seite 9, Zeile 13, bis Seite 13, letzte Zeile, der AU-P-46717/89. Von den zahlreichen angegebenen Materialien werden bevorzugt: wassermischbare oder wasserlösliche Acrylate und Methacrylate, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Glycerinmono- oder -di-methacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Urethanmethacrylate, Acrylamid, Methacrylamid, Methylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid sowie Diacetonacrylamid und -methacrylamid. Sofern angestrebt, können Mischungen von ethylenisch ungesättigten Teilen verwendet werden. Vorzugsweise liegen die ethylenisch ungesättigten Teile als Gruppen an dem sauren Polymer vor,



wie nachfolgend detaillierter beschrieben wird.

Die erfindungsgemäßen Zemente enthalten auch einen säurereaktionsfähigen Füllstoff. Der Füllstoff sollte so ausreichend feinverteilt vorliegen, daß er mühelos mit den anderen Bestandteilen gemischt und im Mund verwendet werden kann. Bevorzugte mittlere Partikeldurchmesser für den Füllstoff liegen bei 0,2 bis etwa 15 Mikrometer und mehr bevorzugt bei etwa 1 ... 10 Mikrometer, gemessen beispielsweise mit Hilfe eines Apparates zur Sedimentationsanalyse.

Geeignete säurereaktionsfähige Füllstoffe umfassen Metalloxide, Metallsalze und Gläser. Bevorzugte Metalloxide umfassen Bariumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid und Zinkoxid. Bevorzugte Metallsalze umfassen Salze von mehrwertigen Kationen, beispielsweise Aluminiumacetat, Aluminiumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Aluminiumnitrat, Bariumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, Strontiumnitrat und Calciumfluoroborat. Bevorzugte Gläser umfassen Boratgläser, Phosphatgläser und Fluoroaluminosilicat-Gläser. Fluoroaluminosilicat-Gläser werden besonders bevorzugt. Geeignete Füllstoffe sind auch in einer Vielzahl von kommerziellen Quellen verfügbar, die den Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind. Beispielsweise können geeignete Füllstoffe von einer Reihe von kommerziell verfügbaren Glas-Ionomerzementen erhalten werden, wie beispielsweise "GC Fuji LC"-Zement und "Kerr XR"-Ionomerzement. Sofern angestrebt, lassen sich auch Mischungen von Füllstoffen verwenden.

Sofern angestrebt, kann der Füllstoff auch einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden. Geeignete Oberflächenbehandlungen umfassen Waschen mit Säure, Behandeln mit Phosphaten, Behandeln mit Komplexbildnern, wie beispielsweise Weinsäure, Behandeln mit einem Silan entsprechend der Beschreibung der AU-P-46717/89 und Behandeln mit einer sauren Silanol-Lösung.

Die Menge des Füllstoffes sollte ausreichend sein, um einen Zement mit den angestrebten Misch- und Verarbeitungseigenschaften vor dem Härten zu schaffen, sowie ein gutes Verhalten des Zements nach dem Härten. Bezogen auf das

Gesamtgewicht (einschließend Wasser) der nichtgehärteten Zementkomponenten, liegt der Füllstoff mit weniger als etwa 90 %, mehr bevorzugt etwa 25 % bis etwa 85 % und am meisten bevorzugt etwa 50 % bis etwa 75 Gewichtsprozent vor.

Das saure Polymer muß nicht vollständig wasserlöslich sein, sollte jedoch mindestens ausreichend wasserlöslich sein, so daß es keiner wesentlichen Sedimentation unterliegt, wenn es mit den flüssigen Bestandteilen des Zements vereinigt wird. Geeignete saure Polymere umfassen die in Spalte 2, Zeile 62, bis Spalte 3, Zeile 6, der US-P-4 209 434 aufgeführten. Bevorzugte saure Polymere umfassen Homopolymere und Copolymere von Alkensäuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäure. Geeignete Polymere sind auch in einer großen Vielzahl von kommerziellen Quellen verfügbar und viele finden sich in derzeit erhältlichen Glas-Ionomerzementen. Für den Fachmann ersichtlich, sollte das Polymer über eine ausreichende relative Molekülmasse verfügen, um gute Lager-, Verarbeitungs- und Mischeigenschaften zu gewähren. Eine bevorzugte massegemittelte relative Molekülmasse ( $M_w$ ) beträgt etwa 5.000, ermittelt im Vergleich mit einem Polystyrol-Standard unter Anwendung der Gelpermeationschromatographie. Vorzugsweise enthält das saure Polymer eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen. Geeignete ethylenisch ungesättigte saure Polymere wurden in der US-P-4 872 936 und in der EP-A-0 323 120 beschrieben. Vorzugsweise wird die Zahl der Säuregruppen und ethylenisch ungesättigten Gruppen so eingestellt, daß in dem Zement ausgewogene Eigenschaften sowohl während der Reaktion des Abbindens als auch nach dem Härten des Zements erhalten werden. Saure Polymere, bei denen etwa 10 bis etwa 30 % der sauren Gruppen durch ethylenisch ungesättigte Gruppen ersetzt wurden, werden bevorzugt.

Der Anteil des sauren Polymers in dem Zement sollte ausreichend sein, um die gewünschte Ausgewogenheit der physikalischen Eigenschaften zu erreichen. Ein bevorzugter Anteil des sauren Polymers beträgt mindestens etwa 5 %, mehr bevorzugt etwa 10 bis etwa 50 % und am meisten bevorzugt etwa 10

% bis etwa 30 % des Gesamtgewichts (einschließlich Wasser) der nichtgehärteten Zementkomponenten.

Der Photoinitiator sollte in der Lage sein, das radikalische Vernetzen der ethylenisch ungesättigten Komponente beim Exponieren an Licht mit einer geeigneten Wellenlänge und Intensität zu fördern. Vorzugsweise ist er auch ausreichend lagerbeständig und frei von unerwünschter Verfärbung, um seine Aufbewahrung und Verwendung unter typischen zahnmedizinischen Bedingungen zu ermöglichen. Photoinitiatoren für sichtbares Licht werden bevorzugt. Der Photoinitiator ist vorzugsweise wasserlöslich oder wassermischbar. Photoinitiatoren, die polare Gruppen aufweisen, verfügen in der Regel über einen ausreichenden Grad der Wasserlöslichkeit und der Wassermischbarkeit. Der Photoinitiator kann oftmals allein, wird normalerweise aber in Kombination mit einer geeigneten Donator-Verbindung oder einem geeigneten Beschleuniger verwendet (beispielsweise Amine, Peroxide, Phosphor-Verbindungen, Ketone und alpha-Diketon-Verbindungen).

Bevorzugte Initiatoren für sichtbares Licht umfassen Campherchinon (der normalerweise mit einem geeigneten Wasserstoff-Donator, wie beispielsweise einem Amin, vereinigt wird), einfache Diaryliodonium-Salze oder Metallkomplex-Salze, Chromophor-substituierte Halogenmethyl-s-triazine und Halogenmethyloxadiazole. Besonders bevorzugte Photoinitiatoren für sichtbares Licht schließen Kombinationen eines alpha-Diketons, z.B. Campherchinon, und eines Diaryliodonium-Salze, z.B. Diphenyliodoniumchlorid, -bromid, -iodid oder -hexafluorophosphat, ein, und zwar mit oder ohne zusätzliche Wasserstoff-Donatoren (wie beispielsweise Natriumbenzolsulfinat, Amine und Aminalkohole). Bevorzugte Polymerisationsinitiatoren für ultraviolettes Licht umfassen Ketone, wie beispielsweise Benzyl und Benzoin, sowie Acyloine und Acyloinether. Bevorzugte, kommerziell verfügbare Polymerisationsinitiatoren für ultraviolettes Licht umfassen 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon ("IRGACURE 651") und BenzoinMethylether (2-Methoxy-2-phenylacetophenon), beide von Ciba-Geigy Corp.

Der Photoinitiator sollte in einer ausreichenden Menge vorliegen, um die angestrebte Geschwindigkeit der Photopolymerisation zu gewähren. Diese Menge wird zum Teil von der Lichtquelle abhängen, von der Dicke der Zementschicht, die an Strahlungsenergie exponiert werden soll, und dem dekadischen Absorptionsvermögen des Photoinitiators. Typischerweise liegen die Photoinitiator-Komponenten in einer Gesamtmasse von etwa 0,01 % bis etwa 5 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt von etwa 0,1 % bis etwa 5 % bezogen auf das Gesamtgewicht (einschließlich Wasser) der nichtgehärteten Zementkomponenten vor. Der Photoinitiator kann entweder in die Paste oder in die flüssigen Teile des Zementes einbezogen werden.

Das wasserlösliche Reduktionsmittel und das wasserlösliche Oxidationsmittel werden am besten gemeinsam diskutiert. Sie sollten untereinander reagieren oder ansonsten zusammenwirken, um freie Radikale zu erzeugen, die die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Teils einleiten können. Das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel sind vorzugsweise lagerbeständig und frei von unerwünschter Verfärbung, um ihre Aufbewahrung und Verwendung unter typischen zahnmedizinischen Bedingungen zu ermöglichen. Sie sollten ausreichend wasserlöslich sein, um ein leichtes Auflösen in den anderen Komponenten des Zementes zu ermöglichen (und eine Separation von diesem zu erschweren). Das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel sollten außerdem ausreichend löslich sein und in einer ausreichenden Menge vorliegen, um eine angemessene Geschwindigkeit der Reaktion des freien Radikals zu ermöglichen. Dieses läßt sich dadurch ermitteln, daß sämtliche Bestandteile des Zements mit Ausnahme des Füllstoffes unter Dunkelkammerbeleuchtung vereinigt werden und beobachtet wird, ob eine gehärtete Masse erhalten wird oder nicht.

Das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel sind vorzugsweise ausreichend wasserlöslich und verfügen über ausreichende Reduktions- und Oxidationspotentiale, um die Gelbildung einer wäßrigen, vernetzungsfähigen Acrylamid-

Lösung einzuleiten. Dieses läßt sich dadurch einschätzen, daß 2 Gewichtsprozent jeweils des Reduktionsmittels und des Oxidationsmittels zu einer wäßrigen Lösung Acrylamid:Methylen-bis-acrylamid (wie nachfolgend in Tabelle Ia beschrieben) zugesetzt und beobachtet wird, ob eine Gelbildung innerhalb von 30 Minuten stattfindet oder nicht. Verwendbare Reduktionsmittel/Oxidationsmittel-Paare sind im "Redox Polymerisation", G. S. Misra und U. D. N. Bajpai, Prog. Polym. Sci., 8, 61...131 (1982) angegeben.

Bevorzugte Reduktionsmittel schließen ein: Ascorbinsäure, Kobalt(II)-chlorid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Hydrazin, Hydroxylamin (je nach Wahl des Oxidationsmittels), Oxalsäure, Thioharnstoff und Salze eines Dithionit- oder Sulfit-Anions. Bevorzugte Oxidationsmittel schließen ein: Kobalt(II)-chlorid, tert-Butylhydroperoxid, Eisen(III)-chlorid, Hydroxylamin (je nach Wahl des Reduktionsmittels), Perborsäure und ihre Salze sowie Salze eines Permanganat- oder Persulfat-Anions. Wasserstoffperoxid kann ebenfalls verwendet werden, obgleich festgestellt wurde, daß es in einigen Fällen den Photoinitiator stört.

Die Menge des Reduktionsmittels und Oxidationsmittels sollte ausreichend sein, um den angestrebten Polymerisationsgrad der ethylenisch ungesättigten Komponente zu gewähren. Die bevorzugte Menge des jeweiligen Reduktionsmittels und Oxidationsmittels beträgt etwa 0,01 % bis etwa 10 %, mehr bevorzugt etwa 0,02 % bis etwa 5 % bezogen auf das Gesamtgewicht (einschließlich Wasser) der nicht-gehärteten Zementkomponenten.

Wie vorstehend bereits erwähnt, können das Reduktionsmittel oder das Oxidationsmittel mikroverkapselt sein. Dieses wird in der Regel ihre Lagerfähigkeit verbessern und ein gemeinsames Abpacken des Reduktionsmittels und Oxidationsmittels ermöglichen. Durch geeignete Auswahl des Verkapselungsmittels können beispielsweise sowohl das Oxidationsmittel als auch das Reduktionsmittel mit dem Füllstoff vereinigt und in einem lagerstabilen Zustand gehalten werden. In ähnlicher Weise können durch geeignete Auswahl

eines wasserunlöslichen Verkapselungsmittels das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel mit Wasser und dem saueren Polymer vereinigt und in einem lagerstabilen Zustand gehalten werden.

Es können entweder wasserlösliche oder wasserunlösliche Verkapselungsmittel eingesetzt werden. Allerdings werden wasserunlösliche Verkapselungsmittel bevorzugt, da sie in der Regel eine bessere Langzeit-Lagerbeständigkeit unter nassen oder feuchten Bedingungen gewähren. Obgleich die Verwendung eines wasserunlöslichen Verkapselungsmittels in einem Zement auf Wasserbasis anfangs ungeeignet erscheinen kann, wurde festgestellt, daß in der Regel ein heftiges mechanisches Mischen ausreichend ist, um die Kapselwandungen zu zerbrechen und eine angemessene Freisetzung des verkapselten Reduktionsmittels oder Oxidationsmittels und die nachfolgende Härtung des Zements ermöglicht.

Vorzugsweise ist das Verkapselungsmittel ein medizinisch zulässiges Polymer und ein guter Filmbildner. Außerdem ist die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Verkapselungsmittels vorzugsweise oberhalb Raumtemperatur.

Es kann eine große Vielzahl von Verkapselungsmitteln ((Einbettmassen)) verwendet werden, von denen Materialien auf Cellulosebasis wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Ethylcellulose, Hydroxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose bevorzugt sind. Weitere Verkapselungsmittel umfassen: Polystyrol, Copolymere von Polystyrol mit anderen Vinylmonomeren, Polymethylmethacrylat, Copolymere von Methylmethacrylat mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren und andere Materialien, die dem Fachmann auf dem Gebiet des Einbettens bzw. Verkapselns vertraut sind.

Die Kapseln selbst brauchen nicht vollständig rund oder gleichförmig gestaltet zu sein. Es ist schon ausreichend, daß sie das gekapselte Reduktionsmittel oder Oxidationsmittel in einer solchen Weise einschließen oder festhalten, die ausreichend ist, um eine Aufbewahrung des gekapselten Materials in einer Zementkomponente zu ermöglichen, ohne das es zu einer unerwünschten vorzeitigen Polymerisation kommt.

Zur Verkapselung des Reduktionsmittels oder Oxidationsmittels in einem wasserunlöslichen Verkapselungsmittel wird das Auflösen des Verkapselungsmittels in einem geeigneten wassermischbaren Lösemittel, wie beispielsweise Methylacetat, Ethylacetat oder Dichlormethan bevorzugt. Inzwischen wird das Reduktionsmittel oder Oxidationsmittel in Wasser aufgelöst. Die wäßrige Lösung kann sodann der Lösung des Verkapselungsmittels und des wasserunmischbaren Lösemittels zugesetzt werden. Rühren oder andere Methoden des Hochgeschwindigkeits-Schermischens werden vorzugsweise zur Unterstützung einer gleichförmigen Bildung von Mikrokapseln eingesetzt. Die Kapselwandungen werden um die Tröpfchen der wäßrigen Lösung entweder durch Verdampfen des wasserunmischbaren Lösemittels oder durch den Zusatz eines zweiten wasserunmischbaren Lösemittels (z.B. n-Hexan) gebildet, wodurch das Verkapselungsmittel ausfällt. Die Kapseln werden sodann durch Kühlen und Filtration entfernt.

Zum Verkapseln des Reduktionsmittels oder Oxidationsmittels in einem wasserlöslichen Verkapselungsmittel wird das wasserfreie Reduktionsmittel oder Oxidationsmittel vorzugsweise in einer Lösung des Verkapselungsmittels unter Rühren in einem wasserunmischbaren organischen Lösemittel suspendiert. Ein heftiges Rühren fördert die gleichförmige Verkapselung des Reduktionsmittels oder Oxidationsmittels. Die Kapseln können durch Verdampfen oder durch Ausfällen und nachfolgendem Entfernen unter Anwenden der vorstehend beschriebenen Methoden erzeugt werden.

Sofern erwünscht, können die erfindungsgemäßen Zemente Adjuvantien enthalten, wie beispielsweise Pigmente, nicht-glasartige Füllstoffe, Inhibitoren, Beschleuniger, Viskositätsregler, Tenside und andere Bestandteile, die dem Fachmann ersichtlich sind.

Die erfindungsgemäßen Zemente können angemischt und unter Anwendung konventioneller Methoden klinisch eingesetzt werden. Besonders nützlich sind die Zemente jedoch bei klinischen Anwendungen, bei denen die Härtung eines konventionellen, photovernetzbaren Zementes schwer zu erzielen

sein kann. Derartige Anwendungen umfassen tiefe Wiederherstellungen, große Kronenaufbauten, endodontische Wiederherstellungen, Aufkitten von metallischen Kronen oder anderen lichtundurchlässigen prothetischen Einrichtungen auf die Zähne oder andere restaurative Anwendungen in unzugänglichen Bereichen des Mundes. Der Mechanismus der "Dreiwege-Härtung" erleichtert eine gründliche und gleichförmige Härtung und Bewahrung guter klinischer Eigenschaften. Die erfindungsgemäßen Zemente erweisen sich daher vielversprechend als ein universelles Aufbaumittel.

Die erfindungsgemäßen Zemente werden eingehender in den nachfolgenden veranschaulichenden Beispielen beschrieben, die nicht als eine Beschränkung des Schutzzumfanges der Erfindung auszulegen sind. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen.

#### Beispiel 1

##### Unter Anwendung verschiedener Härtungsarten hergestellte Zemente

Es wurde eine Testlösung zubereitet, indem die in der nachfolgenden Tabelle Ia angegebenen Bestandteile vereinigt wurden.

Tabelle Ia

Bestandteile	Teile
Acrylamid	30
Methylen-bis-acrylamid	3
Wasser	30

In einer Reihe von vier Versuchen wurde eine 2 g-Portion der Testlösung in ein Reagenzglas gegeben. Für jede Reihe wurden 2 % der in der nachfolgenden Tabelle Ib angegebenen Bestandteile zu einem separaten Reagenzglas unter Schütteln zugesetzt.

Tabelle Ib

Versuch	zugesetzte Bestandteile
1	Kaliumpersulfat Ascorbinsäure
2	Kaliumpersulfat Thioharnstoff
3	Kaliumpersulfat Oxalsäure
4	Ammoniumpersulfat Ascorbinsäure



Die Inhaltsstoffe der zwei Reagenzgläschen wurden unter Schütteln vereinigt. Bei jedem Versuch wurde Gelbildung und exothermer Verlauf innerhalb von 7 Minuten beobachtet.

Die in der nachfolgenden Tabelle IIa angegebenen Bestandteile wurden gemischt, in einem Lichtbogenofen bei etwa 1.350 °C ... 1.450 °C geschmolzen, aus dem Ofen zu einem dünnen Strahl vergossen und unter Anwendung von Kühlwalzen abgeschreckt, um ein amorphes, einphasiges Fluoroaluminosilicat-Glas zu erzeugen.

<u>Tabelle IIa</u>	
Bestandteil	Teile
SiO <sub>2</sub>	37
AlF <sub>3</sub>	23
SrO	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
AlPO <sub>4</sub>	7
Na <sub>2</sub> AlF <sub>6</sub>	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4

Das Glas wurde in der Kugelmühle vermahlen, um eine pulverisierte Fritte mit einer Oberfläche von 2,6 m<sup>2</sup>/g (gemessen nach der BET-Methode (Brunauer, Emmet und Teller)) zu schaffen. Das pulverisierte Glas wurde als "Kontrollglas" bezeichnet. Es wurden 20 Teile des Kontrollglases mit einer Lösung von 0,1 Teilen Ascorbinsäure (ein wasserlösliches Reduktionsmittel) in 39,5 Teilen Methanol gemischt und unter Verwendung eines Magnetrührers für 10 Minuten gerührt. Das nasse Glas wurde in eine Schale mit einer Tiefe von weniger als 1 cm gegossen und sodann in einem Trockenschrank bei 45 °C für 16 Stunden getrocknet. Das getrocknete Glas wurde durch ein 74 Mikrometer-Maschen-Sieb gesiebt und als "Glas A" gekennzeichnet.

Die in der nachfolgenden Tabelle IIb angegebenen Bestandteile wurden unter Verwendung eines Farben-Schüttelmischers gemischt, um zwei mit "Kontrollflüssigkeit" und "Flüssigkeit A" gekennzeichnete zementbildende Flüssigkeiten zu schaffen. Jede Flüssigkeit enthielt ethylenisch ungesättigte Komponenten (als Gruppen an dem Copolymer und als einen separaten Bestandteil) sowie Carbonsäure (als Gruppen

an dem Copolymer). Die Flüssigkeit A enthielt ebenfalls Kaliumpersulfat (ein wasserlösliches Oxidationsmittel).

Bestandteil	<u>Tabelle IIb</u> <u>zementbildende Flüssigkeiten, Teile</u>	
	Kontrollflüssigkeit	Flüssigkeit A
Copolymer <sup>1</sup>	50	50
Wasser <sup>2</sup>	30	30
HEMA <sup>3</sup>	20	20
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,7	0,7
CPQ <sup>4</sup>	0,25	0,25
BHT <sup>5</sup>	0,1	0,1
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-	0,05

<sup>1</sup> ... ethylenisch ungesättigtes, saures Copolymer, hergestellt ähnlich dem ausgefällten, wasserfreien Polymer von Beispiel 11 der EP-A-0 323 120;

<sup>2</sup> ... destilliertes Wasser;

<sup>3</sup> ... 2-Hydroxyethylmethacrylat;

<sup>4</sup> ... Campherchinon;

<sup>5</sup> ... butyliertes Hydroxytoluol

Das mit Ascorbinsäure behandelte Glas A und die Kaliumpersulfat-enthaltende Flüssigkeit A wurden von Hand in einem Verhältnis von 1,4:1 Pulver:Flüssigkeit mit einem Spatel verarbeitet. Der resultierende Zement zeigte gute Mischeigenschaften und eine Verarbeitungszeit von 2 Minuten. Das Ende der Verarbeitungszeit fiel mit einem Verlust von Glanz und einer auffälligen Abnahme des Tacks zusammen.

In einer Reihe von 4 Versuchen wurden die Gläser "Kontrollglas" und "Glas A" sowie die Flüssigkeiten "Kontrollflüssigkeit" und "Flüssigkeit A" von Hand mit einem Spatel für eine Minute zu einem Verhältnis von 1,4:1 Pulver:Flüssigkeit verarbeitet, sodann in ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gestopft, mit einem Silicongummistopfen verschlossen und axial mit etwa 0,28 MPa zusammengedrückt. Etwa 1,5 Minuten nach Beginn des Mischens wurden Proben für die Zemente der Versuche 1 und 3 für 80 Sekunden an Licht aus zwei einander gegenüber angeordneten Härtungslampen für sichtbares Licht ("VISILUX 2"-Härtungslampe, 3M) exponiert und danach der Axialdruck entfernt. Die

Zemente der Versuche 2 und 4 ließ man für 10 Minuten unter Druck und wurden nicht photopolymerisiert.

Jeder der Zemente der Versuche 1 bis 4 wurde für eine Stunde bei Luftdruck, 90 % relative Luftfeuchtigkeit und 37 °C stehengelassen. Die Proben wurden mit einer Diamantsäge zur Erzeugung von zylindrischen Stopfen einer Länge von 2 mm zur Messung der Querkzugfestigkeit ("DTS") und einer Länge von 8 mm zur Messung der Druckfestigkeit ("CS") aufgeschnitten. Die Stopfen wurden in destilliertem Wasser bei näherungsweise 37 °C für etwa 24 Stunden aufbewahrt. Die DTS- und CS-Werte wurden für 5 Proben jedes Zements nach dem Standard ISO 7489 ermittelt.

Die Ergebnisse sind gemeinsam mit einer kurzen Angabe des anwendbaren Härtungsmechanismus für die jeweilige Probe in Tabelle III zusammengestellt.

Versuch	Glas	Flüssig- keit	Tabelle III		CS	DTS
			Photo- härten	Härtungs- mechanismus		
1	Glas A	Fl. A	ja	IPR <sup>1</sup>	154	27
2	Glas A	Fl. A	nein	IR <sup>2</sup>	141	20
3	Kontroll- glas	Fl.	ja	IP <sup>3</sup>	155	26
4	Kontroll- glas	Fl.	nein	I <sup>4</sup>	37	3

1 ... "IPR" - "I" Ionomer-Reaktion Säure/Base plus "P" photoinitierte Reaktion plus "R" Redoxreaktion;

2 ... "IR" - Reaktion I plus Reaktion R;

3 ... "IP" - Reaktion I plus Reaktion P;

4 ... "I" - Reaktion I.

Die Ergebnisse in Tabelle III veranschaulichen die von der Erfindung gewährte Verbesserung. Wenn ein erfindungsgemäßer Zement unter Anwendung aller drei Härtungsmechanismen (Versuch 1) gehärtet wurde, waren CS und DTS experimentell den Werten äquivalent, die für photovernetzbares Ionomerzement in dünnen Querschnitten unter Anwendung zweier Härtungsmechanismen (Versuch 3) erhalten wurden. Wenn der photoinitierte "P"-Mechanismus weggelassen wurde, die Redoxreaktion "R" jedoch ablief (Versuch 2), wurden CS und

DTS bei relativ hohen Werten gehalten. Dieses würde einem Härten eines erfindungsgemäßen Zementes in einem sehr dicken Querschnitt oder seinem Härten ohne eine einwandfrei funktionierende Härtungslampe entsprechen. Mit oder ohne Photohärtung hatte der erfindungsgemäße Zement wesentlich bessere Werte für CS und DTS als ein Zement, der unter alleiniger Anwendung der Ionomer-Reaktion "I" (Versuch 4) gehärtet wurde. Damit könnte der erfindungsgemäße Zement ohne eine Härtungslampe gehärtet werden oder mit einer fehlerhaften Härtungslampe, und würde immer noch einen festen gehärteten Zement liefern.

In einem weiteren Vergleich wurde die Kontrollflüssigkeit mit 0,05 % Benzoylperoxid vereinigt und auf einem Farbenmischer für zwei Tage geschüttelt. Das Peroxid löste sich nicht auf und demonstrierte, daß ein wasserlösliches Oxidationsmittel erforderlich war, selbst wenn die Kontrollflüssigkeit einen erheblichen Anteil eines nichtwäßrigen Harzes enthielt.

## Beispiel 2

### Vergleich der Dentin-Haftung

#### Anwendung verschiedener Härtungsarten

Es wurden fünf Rinderzähne ähnlichen Alters und Aussehens teilweise in kreisrunde Acrylharz-Scheiben so eingebettet, daß der Zahnschmelz exponiert war. Der exponierte Teil jedes Zahns wurde glatt und parallel zur Acrylharz-Scheibe unter Verwendung eines Schleifpapiers einer Siliciumcarbid-Körnung 120 eines Edelsteinschleifers geschliffen, bis das Dentin exponiert war. Ein weiteres Schleifen und Polieren des Zahns wurde vorgenommen, indem ein Schleifpapier mit einer Siliciumcarbid-Körnung 320 auf den Edelsteinschleifer aufgespannt wurde. Während der Schritte des Schleifens und Polierens wurden die Zähne kontinuierlich mit Wasser gespült. Der polierte Zahn wurde in destilliertem Wasser aufbewahrt und für das Prüfen innerhalb von 2 Stunden nach dem Polieren verwendet. Die polierten Zähne wurden aus dem Wasser entnommen und mit Hilfe eines Preßluftstromes getrocknet.

Aus einer 2,5 mm dicken Platte "TEFLON"-Polytetrafluorethylen wurde mit einer kreisrunden Bohrung mit einem Durchmesser von 5 mm durch die Platte eine Form hergestellt und auf jeden der polierten Zähne so aufgespannt, daß die Mittelachse der Bohrung in der Form senkrecht zur Oberfläche des polierten Zahns war. Die Form wurde mit einer aus einer Gelatinekapsel Nr. 4 hergestellten Schutzhülle angepaßt. Die Schutzhülle wurde mit einem Handspatel mit einer Mischung aus Glas-Ionomerzement gefüllt. Der Zement wurde für 60 Sekunden mit Licht gehärtet, für etwa 5 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen und sodann für 24 Stunden bei 37 °C in destilliertem Wasser aufbewahrt. Dunkel-gehärtete Proben wurden nicht photovernetzt und bei Raumtemperatur unter einem gelben Dunkelkammerlicht für 15 Minuten vor ihrem Einbringen in Wasser stehengelassen. Sodann wurden die Formen vorsichtig entfernt und hinterließen eine an den jeweiligen Zahn ansitzende, geformte Zementplombe.

Die Haftfestigkeit wurde bewertet, indem die Acrylharz-Scheibe in eine Halterung in die Spannbacken einer "INSTRON"-Zugprüfmaschine so eingespannt wurde, daß die polierte Zahnoberfläche parallel zu der Zugrichtung orientiert war. Um die Basis der Zementplombe wurde angrenzend an der polierten Zahnoberfläche eine Schleife aus orthodontischem Draht mit einem Durchmesser von 0,44 mm befestigt. Die Enden des orthodontischen Drahts wurden in die ziehende Spannbacke der Zugprüfmaschine eingespannt und die Bindung unter scherende Belastung gebracht. Die Bindung wurde solange belastet, bis sie (oder die Zementplombe) versagte, indem eine Kreuzkopfgeschwindigkeit von 2 mm/min und im Mittel 5 oder mehrere Proben verwendet wurden.

Es wurde eine frischgemischte Probe aus einer Mischung 1,4:1 Glas A und Flüssigkeit A hergestellt und auf Haftung an Dentin unter Anwendung der vorstehend beschriebenen Prozedur bewertet. Der Mittelwert der gemessenen Scherhaftfestigkeit von 6 Proben betrug 8,9 MPa. Beim Weglassen des Photovernetzens fiel der Mittelwert der gemessenen Scherhaftfestigkeit auf 2,9 MPa ab. Ein aus dem Kontrollglas

und der Kontrollflüssigkeit hergestellter Kontrollzement hatte einen Mittelwert der gemessenen Scherhaftfestigkeit von 4,6 MPa. Beim Weglassen des Photovernetzens fiel der Mittelwert der gemessenen Scherhaftfestigkeit auf weniger als 1 MPa ab. Dementsprechend lieferte die Verwendung eines Zements mit allen drei Härtingsarten die höchste mittlere Dentinhaftung.

Die Dunkel-Abbindezeit (nicht photopolymerisiert) wurde unter Verwendung einer modifizierten Version des ISO-Standards 7489 bewertet. Die Messung wurde unter einer gelben Dunkelkammerbeleuchtung bei 21 °C ... 23 °C ausgeführt und der Eindringwiderstand mit einer 400 g-Gilmore-Nadel 60 Sekunden nach Beginn des Mischens sowie alle weiteren 10 Sekunden bewertet. Der erfindungsgemäße Zement hatte eine Abbindezeit von 11,5 Minuten und der Kontrollzement eine Abbindezeit von mehr als 36 Minuten.

### Beispiel 3

#### Herstellung von Pulvern, die Oxidationsmittel und Reduktionsmittel enthalten

Es wurde eine Probe des unbehandelten Kontrollglases mit einer Aufschlammung mit 0,1 % Kaliumpersulfat unter Anwendung der Methode nach Beispiel 1 behandelt. Das behandelte Glas wurde als "Glas B" gekennzeichnet. Eine weitere Probe des Kontrollglases wurde mit einer Aufschlammung mit 0,5 % Ascorbinsäure behandelt. Das behandelte Glas wurde mit "Glas C" gekennzeichnet. Es wurden gleiche Anteile von Glas B und Glas C von Hand gemischt, um ein wasserfreies Glas zu schaffen, das sowohl ein Oxidationsmittel als auch ein Reduktionsmittel enthält. Dieses Glas wurde mit "Glas D" gekennzeichnet.

Wenn Glas D und die Kontrollflüssigkeit in einem Verhältnis von 1,4:1 Pulver:Flüssigkeit vereinigt und unter Anwendung der Methode von Beispiel 1 ausgewertet wurden, wurde ein Zement mit einer CS von 152 MPa und einer DTS von 28 MPa erhalten. Der Zement hatte eine mittlere gemessene Haft-scherfestigkeit von 7,8 MPa.

Beispiel 4

Zemente, die hergestellt wurden aus Flüssigkeiten, die  
Oxidationsmittel enthalten, sowie aus Pulvern, die  
Reduktionsmittel enthalten

Es wurden mehrere flüssige Lösungen aus den nachfolgend in Tabelle IVa aufgeführten Bestandteilen zubereitet.

Tabelle IVa

Bestandteil	Teile
Copolymer von Beispiel 1	50
Wasser	30
HEMA	20
$(C_6H_5)_2I^+PF_6^-$	0,7
CPQ	0,25
BHT	0,10
$K_2S_2O_8$	siehe Tabelle IVb

Es wurden ähnlich wie das Kontrollglas von Beispiel 1 (jedoch mit einer Oberfläche von  $3,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mehrere Anteile eines Glases mit einer Aufschlammung mit verschiedenen methanolischen Ascorbinsäure-Lösungen behandelt. Die theoretischen Mengen von Ascorbinsäure und dem behandelten Glas sind in der nachfolgenden Tabelle IVb zusammengestellt.

Es wurden Zemente durch Vereinigen der behandelten Gläser und Flüssigkeiten in einem Verhältnis von 1,4:1 Pulver: Flüssigkeit erzeugt. Die Dunkel-Abbindezeiten wurden nach dem ISO-Standard DIS 9917 unter Verwendung eines 400 g-Eindringkörpers geprüft. Näherungsweise 30 Sekunden wurden benötigt, um den Zement zu mischen, ihn in die nach ISO-Standard vorgegebene Form einzubringen und die Form in einen  $37^\circ\text{C}$ -Trockenschrank (ebenfalls vorgegeben nach dem ISO-Standard) zu geben. Von da ab begannen einige der schnelleren Zemente bereits abzubinden. Diese Abbindezeiten sind in Tabelle IVb als " $\leq 30$ " angegeben.

Tabelle IVb

% K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> in Flüssigkeit	ISO-Abbindezeit, sec (dunkel) % Ascorbinsäure auf Glas						
	0,05	0,10	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
0,025	600	400	360	280	240	120	100
0,05	330	280	230	120	80	70	80
0,10	-	160	70	50	50	40	40
0,25	-	100	50	40	40	≤30	≤30
0,50	-	-	-	40	35	35	35
1,0	-	-	-	35	≤30	35	35
1,5	-	-	-	≤30	≤30	≤30	≤30
2,0	-	-	-	35	≤30	≤30	≤30

Die vorstehenden Daten zeigen Dunkel-Abbindezeiten für Zemente, die unterschiedliche Mengen von Reduktionsmittel und Oxidationsmittel enthalten. Der beobachtete Bereich der Abbindezeiten variierte um mehr als das 20-fache. Da der ISO-Test bei einer erhöhten Temperatur (37 °C) ausgeführt wurde, werden die Abbindezeiten bei Raumtemperatur wahrscheinlich größer sein.

Beispiel 5

Zemente, die hergestellt wurden aus Flüssigkeiten, die Oxidationsmittel und Inhibitor enthalten

Es wurden die folgenden flüssigen Lösungen zubereitet:

Tabelle V

Bestandteil	Teile			
	Kontroll- flüssigk. 2	Flüssig- keit B	Flüssig- keit C	Flüssig- keit D
Copolymer von Beispiel 1	100	100	100	100
Wasser	60	60	60	60
HEMA	40	40	40	40
CPQ	1,0	1,0	1,0	1,0
BHT	0,1	0,1	0,1	0,1
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05
4-Methoxyphenol -	-	0,1	0,5	1,0

Es wurde das in Beispiel 4 verwendete unbehandelte Glas in einer Aufschlämmung durch Zumischen der in der nachfolgenden Tabelle VI angegebenen Bestandteile behandelt. Jede Aufschlämmung wurde in eine mit Kunststoff ausgekleidete Mulde gegossen, über Nacht bei 45 °C getrocknet und sodann durch ein 74-Mikrometer-Maschen-Sieb zur Erzeugung der Gläser E, F und G gesiebt.



Tabelle VI

Bestandteil	Teile		
	Glas E	Glas F	Glas G
Methanol	40	40	40
Glaspulver	20	20	20
Diphenyliodoniumchlorid	0,40	0,40	0,40
Ascorbinsäure	0,01	0,02	0,05

Es wurden die Dunkel-Abbindezeiten unter Anwendung der Methode von Beispiel 4 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VIIDunkel-Abbindezeiten in Sekunden

	Glas E	Glas F	Glas G
Kontrollflüssigkeit 2	330	280	230
Flüssigkeit B	870	840	510
Flüssigkeit C	930	840	810
Flüssigkeit D	900	870	810

Die vorgenannten Daten zeigen, daß ein Zusatz von 4-Methoxyphenol die Abbindezeiten erhöhen kann und so ein gewisses Maß von Kontrolle über die Polymerisation gewährt.

Beispiel 6

Zement, hergestellt unter Verwendung von Thioharnstoff als  
Reduktionsmittel

Es wurden 20 Teile des unbehandelten Glases von Beispiel 4 für 30 Minuten in einer Lösung von 0,15 Teilen Thioharnstoff in 40 Teilen Methanol aufgeschlämmt. Das behandelte Glas wurde über Nacht bei 45 °C getrocknet und durch ein 74-Mikrometer-Maschen-Sieb gesiebt. Aus den in der nachfolgenden Tabelle VIII angegebenen Bestandteilen wurde eine flüssige Lösung zubereitet.

Tabelle VIII

Bestandteil	Teile
Copolymer von Beispiel 1	50
Wasser	30
HEMA	20
$(C_6H_5)_2I^+PF_6^-$	1,0
CPQ	0,25
BHT	0,10
$K_2S_2O_8$	0,05

Es wurden Zementmischungen mit einem Verhältnis von 1,4:1 Pulver:Flüssigkeit zubereitet, in eine in Beispiel 4 beschriebene Form nach ISO 9917 gegeben und von oberhalb für 60 Sekunden unter Verwendung einer VISILUX 2-Dentalhärte-lampe durch Photovernetzung gehärtet. Die "BARCOL"-Härte-werte wurden unter Verwendung eines Barber-Colman-Härte-prüfgeräts und eines Eindringkörpers "GYZJ935" bestimmt. Die gemessenen Härtewerte betrugen auf der Oberseite 51 und auf der Unterseite der geformten Zementprobe 48, was darauf hinweist, daß eine sehr gleichförmige Härtung erhalten worden war.

#### Beispiel 7

#### Zement, hergestellt aus einer Flüssigkeit, die Polycarbonsäure ohne anhängende ethylenisch ungesättigte Stellen enthält

Es wurde eine flüssige Lösung zubereitet, die einen separaten ethylenisch ungesättigten Bestandteil enthielt, indem die in der nachfolgenden Tabelle IX angegebenen Bestandteile miteinander gemischt wurden.

<u>Tabelle IX</u>	
Bestandteil	Teile
33%ige Lösung von Polyacrylsäure ( $M_w=25.000$ ) in Wasser	6
HEMA	4
UDMA <sup>1</sup>	0,3
GDMA <sup>2</sup>	0,3

<sup>1</sup> ... Trimethylhexamethylen-diisocyanat, terminiert mit einem Molverhältnis von 2:1 mit HEMA

<sup>2</sup> ... Glyceryldimethacrylat

Es wurde eine Mischung von 0,8 Teilen Glas B und 0,8 Teilen Glas C mit 1 Teil der Flüssigkeit von Hand mit dem Spatel verarbeitet. Unter Anwendung der Methode von Beispiel 2 wurde eine Dunkel-Abbindezeit von 10 Minuten, 10 Sekunden, beobachtet. Die Mittelwerte für die Barcol-Härte an der Oberseite und an der Unterseite nach 1 Stunde betrugen 43.

Durch Mischen von 1,6 Teilen des unbehandelten Kontrollglases mit 1 Teil der Flüssigkeit wurde ein Kontroll-

zement zubereitet. Es wurde eine Dunkel-Abbindezeit von 50 Minuten beobachtet. Der Mittelwert der Barcol-Härte an der Oberseite und Unterseite nach 1 Stunde betrug lediglich 9.

#### Beispiel 8

##### Mischung von kommerzieller Zementflüssigkeit mit Pulver, die Oxidationsmittel und Reduktionsmittel enthalten

Es wurde 1 Teile "GC Fuji LC"-Flüssigkeit (der Flüssigkeitsanteil eines kommerziellen photovernetzbaren Glas-Ionomerzements von der GC Corp.) von Hand mit 1,4 Teilen Glas D (hergestellt durch Vereinigen von 0,7 Teilen des mit Kaliumpersulfat behandelten Glases B und 0,7 Teilen des mit Ascorbinsäure behandelten Glases C) verarbeitet. Unter Anwendung der Methode von Beispiel 7 wurde eine Dunkel-Abbindezeit von 10 Minuten und eine mittlere Barcol-Härte nach 2 Stunden von 72 beobachtet.

Es wurde ein Kontrollzement zubereitet, indem 1 Teil GC Fuji LC-Flüssigkeit mit dem unbehandelten Kontrollglas von Hand mit dem Spachtel verarbeitet wurde und unter gelber Dunkelkammerbeleuchtung aufbewahrt wurde. Nach 1 Stunden und 45 Minuten hatte die Mischung noch nicht abgebunden.

Dieses Beispiel demonstriert, daß ein kommerzieller, photovernetzbarer Glas-Ionomerzement zur Verbesserung seiner Dunkel-Abbindezeit ohne weiteres modifiziert werden kann.

#### Beispiel 9

##### Mikroverkapselung von $K_2S_2O_8$ in Celluloseacetatbutyrat (CAB)

Es wurden 8,0 Teile CAB mit einem Gehalt von 18 % Butyl-Gruppen in 800 Teilen Dichlormethan aufgelöst. Separat wurden 5,0 Teile  $K_2S_2O_8$  in 100 Teilen Wasser aufgelöst. Es wurden 330 Teile der Dichlormethan-Lösung in einen Behälter aus rostfreiem Stahl gegeben, der bei Raumtemperatur in einem Wasserbad hing. In den Behälter wurde ein Propellerrührer mit einer Drehzahl von 700 U/min gehängt. Zu der gerührten Lösung wurden 50 Teile der  $K_2S_2O_8$ -Lösung zugesetzt. Die Temperatur des Wasserbades wurde bis 37 °C ... 38 °C erhöht, wodurch das Dichlormethan langsam verdampfte. Nach einer halben Stunde wurde in das Wasserbad zum Absenken

der Temperatur auf 24 °C Eis gegeben. In den Behälter wurden langsam 165 Teile n-Hexan gegeben, um das verkapselte Oxidationsmittel auszufällen. Der Niederschlag wurde filtriert, mit kaltem n-Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Die resultierenden wasserfreien Mikrokapseln wurden in einer elektrischen Kaffeemühle desagglomeriert und ergaben ein sehr flockiges leichtes Pulver.

#### Beispiel 10

##### Pulver, enthaltend mikroverkapseltes Oxidationsmittel und nichtverkapseltes Reduktionsmittel

Es wurden 67 Teile des in Beispiel 4 verwendeten unbehandelten Glases in einer Walzenmühle für 1 Stunde mit 0,232 Teilen der Mikrokapseln von Beispiel 9 gemischt. 20 Teile des resultierenden behandelten Glases wurden auf einer Walzenmühle für eine halbe Stunde mit 20 Teilen einer frischen Probe von Glas C gemischt. Die resultierende Mischung wurde mit "Glas H" gekennzeichnet. Sie wurde mit der Kontrollflüssigkeit 3 (eine Flüssigkeit ähnlich der Kontrollflüssigkeit von Beispiel 1, jedoch mit einem Gehalt von 1 Teil anstelle von 0,7 Teilen  $(C_6H_5)_2I^+PF_6^-$ ) in einem Verhältnis von 1,4:1 Pulver:Flüssigkeit gemischt und unter Anwendung der Methode von Beispiel 2 bewertet. Es wurde eine Abbindezeit von 12,5 Minuten ermittelt.

Es wurden Anteile von Glas H für 4 Tage und 8 Tage bei 45 °C einer beschleunigten Alterung unterzogen. Die gemessenen Abbindezeiten zeigten, daß die Dunkel-Härtungsreaktion nicht verlangsamt wurde, was darauf hinweist, daß die Mikrokapseln über eine hervorragende Lagerbeständigkeit verfügen.

#### Beispiel 11

##### Mikroverkapselung von Ascorbinsäure in CAB

Es wurden 3 Teile Ascorbinsäure in 60 Teilen Wasser aufgelöst. Es wurden 8 Teile CAB in 800 Teilen Dichlormethan aufgelöst. 330 Teile der CAB-Lösung und 50 Teile der Ascorbinsäure-Lösung wurden in einen Behälter aus rostfreiem Stahl gegeben und mit 708 U/min gerührt. Unter den Behälter wurde ein Wasserbad mit 38 °C ... 40 °C gesetzt. Es wurden 165

Teile n-Hexan langsam zu der Mischung unter Rühren im Verlaufe einer halben Stunde zugesetzt. Es bildete sich ein granularer Niederschlag. Das Rühren wurde für weitere 15 Minuten fortgesetzt. Das Warmwasserbad wurde durch ein Eis/Wasserbad ausgewechselt, was zur Erzeugung eines weiteren Niederschlags führte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde zu einem feinen Pulver vermahlen.

### Beispiel 12

#### Silanol-behandeltes Glaspulver, enthaltend mikroverkapseltes $K_2S_2O_8$ und Ascorbinsäure

Es wurden 4 Teile "A-174"-gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Union Carbide Corp.), 25 Teile Methanol und 25 Teile Wasser gemischt und sodann mit Trifluoressigsäure bis zu einem pH-Wert 3,3 angesäuert. Die Mischung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und ergab eine Silanol-enthaltende Behandlungslösung. 100 Teile eines Glases ähnlich dem Kontrollglas von Beispiel 1 (jedoch mit einer Oberfläche von  $2,8 \text{ m}^2/\text{g}$  anstelle von  $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurden mit der Silanol-Behandlungslösung vereinigt, für 1,5 Stunden bei Raumtemperatur aufgeschlämmt, über Nacht bei  $45^\circ\text{C}$  getrocknet und durch ein 74-Mikrometer-Maschen-Sieb gesiebt. Ein Teil des behandelten Pulvers (5 Teile) wurde mit 0,012 Teilen des mikroverkapselten Kaliumpersulfats von Beispiel 9 gemischt. Ein weiterer Teil des behandelten Pulvers (5 Teile) wurde mit 0,06 Teilen der mikroverkapselten Ascorbinsäure von Beispiel 11 gemischt. Die zwei Pulveranteile wurden vereinigt und sodann für eine halbe Stunde in der Walzenmühle behandelt. Das resultierende Pulvergemisch wurde in einem Verhältnis von 2,2:1 Pulver:Flüssigkeit mit Kontrollflüssigkeit 4 (eine Flüssigkeit ähnlich der Kontrollflüssigkeit 3, jedoch mit einem Gehalt von 0,05 Teilen BHT anstelle von 0,1 Teilen BHT) vereinigt. Der resultierende gehärtete Zement wurde auf CS und DTS unter Anwendung der Methode von Beispiel 1 bewertet (jedoch mit einer Photovernetzung von 60 Sekunden anstelle von 80 Sekunden). Die entsprechenden CS-

und DTS-Werte betrugen 195 MPa bzw. 38 MPa. Beim Weglassen der Photovernetzung betrugen die entsprechenden CS- und DTS-Werte 180 MPa bzw. 25 MPa.

Die Haftung an Zahnschmelz wurde bewertet, indem allgemein die Prozedur von Beispiel 2 befolgt wurde. Allerdings wurden die eingebetteten Zähne nur so weit geschliffen, daß lediglich die Zahnschmelzoberfläche exponiert war. Die polierte Zahnschmelzoberfläche wurde für 15 Sekunden unter Verwendung halbfester 37%iger Phosphorsäure geätzt, für 30 Sekunden mit Wasser gewaschen und sodann unter Verwendung von Preßluft getrocknet. Die gemessene Haftung an dem geätzten Zahnschmelz betrug 18 MPa.

### Beispiel 13

#### Mikroverkapselung nach der Ausfällungsmethode

Es wurden die drei separaten Lösungen der in Tabelle X angegebenen Zusammensetzungen jeweils in separate Zugabetrichter gegeben.

Tabelle X

Versuch-Nr.	Lösung
1	3 Teile Ascorbinsäure in 60 Teilen Wasser
2	3 Teile $K_2S_2O_8$ in 60 Teilen Wasser
3	3 Teile $(NH_4)_2S_2O_8$ in 60 Teilen Wasser

In einer Reihe von drei separaten Versuchen wurden 50 Teile einer der vorgenannten Lösungen zu 366 Teilen einer gerührten 1%igen Lösung CAB in Ethylacetat zugesetzt, die sich in einem Behälter aus rostfreiem Stahl befand, der in ein Wasserbad bei 4 °C eintauchte. Die Rührerdrehzahl wurde bei 700 U/min gehalten und die Wasserbadtemperatur bei 4 °C. Über eine Dauer von 30 Minuten wurden der Lösung unter Rühren 267 Teile eiskaltes n-Hexan tropfenweise zugesetzt. Durch mikroskopische Untersuchung wurde bestätigt, daß granulare, kugelige Mikrokapseln gebildet wurden. Das Rühren wurde für weitere 15 Minuten fortgesetzt. Der granulare Niederschlag wurde filtriert, mit eiskaltem n-Hexan gewaschen, unter Vakuum getrocknet und sodann in einer elektrischen Kaffeemühle desagglomeriert.

Beispiel 14Herstellung von dreifach gehärtetem Zement aus Silanol-behandeltem Glaspulver

Zu 100 Teilen eines Silanol-behandelten Glases ähnlich dem von Beispiel 12 wurden 0,55 Teile der Ascorbinsäure-Mikrokapseln von Versuch 1 von Beispiel 13 sowie 0,1 Teile der  $K_2S_2O_8$ -Mikrokapseln von Versuch 2 von Beispiel 13 zugesetzt. Die Mischung wurde auf einer Walzenmühle für 1 Stunde gemischt. Unter Anwendung der Methode von Beispiel 4 wurden die Dunkel-Abbindezeiten mit 4 Minuten, 20 Sekunden, bestimmt. Unter Anwendung der Methode von Beispiel 12 wurden die entsprechenden CS- und DTS-Werte nach dem Photovernetzen mit 210 MPa bzw. 31 MPa bestimmt.

Beispiel 15Herstellung von dreifach gehärtetem Zement aus mikroverkapseltem  $(NH_4)_2S_2O_8$  und Ascorbinsäure

Es wurde eine Lösung von 2 Teilen Al74-Silan, 12,5 Teilen Methanol, 12,5 Teilen Wasser und 0,22 Teilen Essigsäure für 30 Minuten gerührt, mit 50 Teilen des unbehandelten Glases von Beispiel 12 vereinigt, für 1,5 Stunden bei Raumtemperatur aufgeschlämmt, über Nacht bei 45 °C getrocknet und durch ein 74-Mikrometer-Maschen-Sieb gesiebt.

Es wurden 20 Teile des resultierenden Pulvers zugesetzt zu 0,11 Teilen der mikroverkapselten Ascorbinsäure von Versuch 1 von Beispiel 13 und 0,02 Teilen des mikroverkapselten Ammoniumpersulfats von Versuch 3 von Beispiel 13. Die Pulver wurden mit der Walzenmühle für etwa 1 Stunden gemischt. Bei der Auswertung wie in Beispiel 14 wurde die Dunkel-Abbindezeit mit 4 Minuten, 20 Sekunden, und die CS- und DTS-Werte mit 208 MPa bzw. 30 MPa bestimmt.

Beispiel 15Modifikation der kommerziellen Zemente

In einem ersten Versuch wurden 4,5 Teile "GC Fuji LC" photovernetzbarer Glas-Ionomerzement vereinigt mit 0,025 Teilen Ascorbinsäure-Mikrokapseln von Versuch 1 von Beispiel 13 und 0,0045 Teilen der Kaliumpersulfat-Mikrokapseln von

Versuch 2 von Beispiel 13. Die resultierende Pulvermischung wurde für eine halbe Stunde auf der Walzenmühle behandelt. Das Pulver wurde als "modifiziertes GC-Glas" gekennzeichnet.

Als ein zweiter Versuch wurden 4,1 Teile "Kerr XR" Ionomerpulver (Kerr Division of Sybron, Inc.) mit 0,0336 Teilen der Ascorbinsäure-Mikrokapseln und 0,0044 Teilen der Kaliumpersulfat-Mikrokapseln vereinigt. Nach der Behandlung in der Walzenmühle wurde das resultierende Pulver als "modifiziertes Kerr-Glas" gekennzeichnet.

Die modifizierten Gläser sowie die nichtmodifizierten kommerziellen Gläser wurden unabhängig in einem Verhältnis von 1,4:1 Pulver:Flüssigkeit mit den entsprechenden kommerziellen Flüssigkeiten vereinigt, die von den Herstellern bereitgestellt wurden, und konnten ohne Photovernetzung härten. Die resultierenden Zemente wurden unter Anwendung der Methoden der Beispiele 2 und 4 bei Raumtemperatur und ISO-Dunkel-Abbindezeit bewertet. Die Zemente wurden auch unter Anwendung der Methode von Beispiel 6 auf Barcol-Härte bewertet. In den nachfolgenden Tabellen XIa und XIb sind die Abbindezeit und die Werte für die Barcol-Härte für den jeweiligen Zement zusammengestellt.

Tabelle XIa

	<u>GC-Zement</u>	
	<u>nichtmodifiziert</u>	<u>modifiziert</u>
<u>Dunkel-Abbindezeit</u>		
Raumtemperatur	35 min	12 min, 30 s
ISO (37 °C)	8 min, 40 s	5 min, 20 s
<u>Barcol-Härte</u>		
Raumtemperatur		
nach 15 Minuten	0	23
nach 1 Stunde	15	47
<u>ISO (37 °C)</u>		
nach 15 Minuten	22	22
nach 1 Stunde	34	54



Tabelle XIb

	<u>Kerr-Zement</u>	
	nichtmodifiziert	modifiziert
<u>Dunkel-Abbindezeit</u>		
Raumtemperatur	35 min	12 min, 30 s
ISO (37 °C)	14 min	5 min, 40 s
<u>Barcol-Härte</u>		
Raumtemperatur		
nach 15 Minuten	0	0
nach 1 Stunde	0	24
<u>ISO (37 °C)</u>		
nach 15 Minuten	0	0
nach 1 Stunde	8	34

Die vorstehenden Daten veranschaulichen, daß die modifizierten Zemente unter Dunkel-Bedingungen rascher abbinden und eine höhere Gebrauchshärte erreichen, als die nicht-modifizierten Zemente. Die modifizierten Zemente wären daher für sehr viel besser geeignet für tiefhärtende Reparaturen, Härten ohne eine Lampe oder mit einer fehlerhaften Lampe sowie für andere Situationen mit wenig Licht.

Obgleich die vorliegende Erfindung unter Verwendung gewisser veranschaulichender Beispiele beschrieben wurde, ist nicht davon auszugehen, daß die Erfindung auf die in der vorliegenden Beschreibung gezeigten speziellen exemplarischen Ausführungsformen beschränkt ist.

92912026.9-2114

**Patentansprüche**

1. Wasserenthaltender, ionisch-härtungsfähiger, photovernetzbarer Dentalzement, umfassend:
  - (a) feinverteilten, säurereaktionsfähigen Füllstoff,
  - (b) wassermischbares, saures Polymer,
  - (c) Photoinitiator,
  - (d) wasserlösliches Reduktionsmittel, sowie
  - (e) wasserlösliches Oxidationsmittel.
2. Zement nach Anspruch 1, bei welchem der Füllstoff Metalloxid, Metallsalz oder Glas umfaßt.
3. Zement nach Anspruch 2, bei welchem das Glas Fluoroaluminosilicat-Glas umfaßt.
4. Zement nach Anspruch 1, bei welchem das Polymer ein Homopolymer oder ein Copolymer einer Alkensäure umfaßt.
5. Zement nach Anspruch 4, bei welchem das Polymer eine Acrylsäure umfaßt, die eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält.
6. Zement nach Anspruch 1, das als eine weitere Komponente ein ethylenisch ungesättigtes Monomer enthält.
7. Zement nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel in der Lage sind, auf einer Gewichtsbasis von 10:10:1 einer Wasser:Acrylamid:Methylenbis-acrylamid-Mischung eine Gelbildung einzuleiten.
8. Zement nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Ascorbinsäure, Kobalt(II)-chlorid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Hydrazin, Oxalsäure, Thioharnstoff sowie aus Salzen eines Dithionit- oder Sulfit-Anions.

9. Zement nach Anspruch 1, bei welchem das Reduktionsmittel Ascorbinsäure oder Thioharnstoff umfaßt.
10. Zement nach Anspruch 1, bei welchem das Oxidationsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Kobalt(III)-chlorid, tert-Butylhydroperoxid, Eisen(III)-chlorid, Perbor-säure und deren Salze sowie aus Salzen eines Permanganat- oder Persulfat-Ions.
11. Zement nach Anspruch 1, bei welchem das Oxidationsmittel Kalium- oder Ammoniumpersulfat umfaßt.
12. Zement nach Anspruch 1, wobei der Zement zwei Teile aufweist, die Glas bzw. Polymer enthalten, und bei welchem das eine Mittel zusammen mit dem Glas verpackt ist und das andere Mittel zusammen mit dem Polymer verpackt ist.
13. Zement nach Anspruch 1, bei welchem mindestens eines der Mittel mikroverkapselt ist.
14. Zement nach Anspruch 13, bei welchem der Zement zwei Teile aufweist, die Glas bzw. Polymer enthalten, und bei welchem beide Mittel zusammen mit dem Glas verpackt sind.
15. Zement nach Anspruch 13, bei welchem der Zement zwei Teile aufweist, die Glas bzw. Polymer enthalten, und bei welchem beide Mittel zusammen mit dem Polymer verpackt sind.
16. Zement nach Anspruch 13, bei welchem mindestens eines der Mittel mit wasserlöslichem Mittel zum Einkapseln mikroverkapselt ist.
17. Zement nach Anspruch 13, bei welchem mindestens eines der Mittel mit wasserunlöslichem Mittel zum Einkapseln mikroverkapselt ist.
18. Zement nach Anspruch 17, bei welchem das Mittel zum Einkapseln Celluloseacetatbutyrat umfaßt.

19. Zement nach Anspruch 1, wobei der Zement etwa 3 % bis etwa 25 % Wasser, etwa 25 % bis etwa 85 % Füllstoff, etwa 10 % bis etwa 50 % Polymer, etwa 0,1 % bis etwa 5 % Photoinitiator, etwa 0,02 % bis etwa 5 % Reduktionsmittel und etwa 0,02 % bis etwa 5 % Oxidationsmittel enthält.

20. Zement nach Anspruch 19, wobei der Zement etwa 5 % bis etwa 20 % Wasser, etwa 50 % bis etwa 75 % Füllstoff und etwa 10 % bis etwa 30 % Polymer enthält.

21. Dentalzement-Pulver, umfassend feinverteilten, säurereaktionsfähigen Füllstoff, wasserlösliches Reduktionsmittel und wasserlösliches Oxidationsmittel, wobei mindestens eines der Mittel mikroverkapselt ist.

22. Dentalzement-Flüssigkeit, umfassend wassermischbares, saures Polymer, wasserlösliches Reduktionsmittel und wasserlösliches Oxidationsmittel, wobei mindestens eines der Mittel mikroverkapselt ist.

23. Flüssigkeit nach Anspruch 22, ferner umfassend einen ethylenisch ungesättigten Teil.